

AB

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑭ 公開特許公報(A)

昭62-56600

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月12日

C 25 D 15/02

7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

④ 発明の名称 電解メッキされた硬質クロム層

② 特 願 昭61-205255

② 出 願 昭61(1986)9月2日

優先権主張 ② 1985年9月3日 ③ 西ドイツ(DE) ④ P3531410.9

⑫ 発 明 者 ハンス・ヨヘム ノイ ドイツ連邦共和国 5060 ベルギシユーグラートバツハ  
ホイザー 2 フーフエル ヴエーク 13  
⑫ 発 明 者 ウルリツヒ ブラウン ドイツ連邦共和国 5093 ブルシャイト ノイエンハウス  
26 アー  
⑫ 発 明 者 ルドルフ リンデ ドイツ連邦共和国 5093 ブルシャイト ビュルゲルマイ  
スターシュミットー シュトラーセ 38  
⑪ 出 願 人 ゲッツェ アーゲー ドイツ連邦共和国 5093 ブルシャイト ポストファツハ  
12 20  
⑭ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

電解メッキされた硬質クロム層

2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) 全層厚を通して延びる亀裂ネットワークを有する電解メッキ硬質クロム層において、それらの亀裂の中に固体物質粒子が含まれていることを特徴とする、上記硬質クロム層。
- (2) 硬質クロム層の厚さが0.01 μmと1.0 μmとの間にある、特許請求の範囲第1項記載の硬質クロム層。
- (3) 亀裂の裂け目幅が0.001 μmよりも大きい、特許請求の範囲第1又は第2項記載の硬質クロム層。
- (4) 亀裂内に含まれている固体物質粒子の粒度が0.0005 μmと0.015 μmとの間である、特許請求の範囲第1ないし第3項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。
- (5) 耐摩耗性を高めるために亀裂の中に固体物質粒子として硬質材料の粒子が含まれている、

特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。

- (6) 硬質材料粒子がタングステンカーバイド、クロムカーバイド、酸化アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素、炭化硼素及び/又はダイヤモンドよりなる、特許請求の範囲第5項記載の硬質クロム層。
- (7) 滑り特性を高める為に亀裂の中に固体物質粒子として固体潤滑剤粒子が含まれている、特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。
- (8) 固体潤滑剤粒子がグラファイト、六方晶型窒化硼素及び/又はポリテトラフルオロエチレンよりなる、特許請求の範囲第7項記載の硬質クロム層。
- (9) 延性を高める為に亀裂の中に固体物質粒子として延性のある金属及び/又は合金類が含まれている、特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。
- (10) 上記延性のある金属及び/又は合金類がチ

タン、錫及び／又はブロンズよりなる、特許請求の範囲第9項記載の硬質クロム層。

00 耐食性を上昇させる為に亀裂の中に固体物質粒子として熱可塑性の重合物が含まれており、そしてそれらの熱可塑性重合物が亀裂の中に入り込んでしまった後で溶解されている、特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。

02 亀裂の中に固体物質粒子として有機性及び／又は無機性の染料が含まれている、特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。

03 亀裂の中に固体物質粒子として、硬質材料粒子、固体潤滑剤粒子、金属、合金、有機熱可塑性重合物及び／又は有機性並びに無機性の染料の少なくとも2成分以上の混合物が含まれている、特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。

04 クロム層が多数の積層したクロム層からなり、それらの層の中の亀裂中に異なつた固体

物質又は固体物質混合物が含まれている、特許請求の範囲第1ないし第13項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。

05 クロム層の各積層層の亀裂が異なつた充填度で固体物質粒子により充填されている、特許請求の範囲第1ないし第14項のいずれか一つに記載の硬質クロム層。

06 全層厚を通して延びる亀裂ネットワークを有してそれらの亀裂の中に固体物質粒子が含まれている電解メッキ硬質クロム層を形成する方法において、そのクロムメッキを微細亀裂形成性のクロムメッキ電解液を用いて行ない、この電解液中に固体物質粒子を攪拌及び／又は空気吹込みによつて懸濁状態に保つておき、そしてクロムメッキの間にそのクロムメッキされるべき材料を一回以上アノード性に接続することを特徴とする、上記硬質クロム層の形成方法。

07 メッキされるべき材料をカソードとして接続する時間がこの材料をアノードとして接続

する時間よりも何倍も大きい、特許請求の範囲第16項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は全層厚を通して延びる亀裂ネットワークを有する電解メッキされた硬質クロム層およびその形成方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

電解的に析出させた硬質クロム層は、なかでも高い硬度及びそれに伴つて高い耐摩耗性、高い表面平滑性及びそれと共に低い摩擦係数及び低い接着性並びに場合により比較的高い温度における侵食—化学的な、腐食的な、エロージョン的な、及び酸化的な作用に対して良好な抵抗性を有する。従つて特別な耐摩耗性を得るために例えば内燃機関等におけるピストンリングやシリンダーの摩擦面のような種々の機械部材の摩擦面を硬質クロム層で被覆することが行なわれ、また特別の平滑性や耐摩耗性を得るための種々の合成樹脂成形品用のプレス器具やプレス

型にクロム層を施したり、あるいはまた耐久性を改善するために中でも種々の化学装置における部材をクロムメッキによつて特に保護することが行なわれる。

電解によるクロムの析出に際してはそのクロム層中に比較的高い引張応力が表われ、これはある一定の層厚に達した時にその弾性の低いクロムの延びの限界を越えることによつて微細な亀裂の形成をきたし、これはエッチングした表面研磨像において多数の細い線あるいは裂け目のクモの巣状のネットワークの形で現われる。このようなマイクロ亀裂の網目は油潤滑された摩耗保護層において油溝又は油壺としてそのクロム層の油による濡れ易さを容易にし、またそれによつて潤滑に必要な油膜の形成を容易にし、従つてこの場合にはこのクロムメッキの間又はクロムメッキの後において適当なクロムメッキ条件を選ぶことにより、周期的に電流方向を逆転させることにより、熱的な後処理により、あるいはまたエッチング法によりそのクロム層の

亀裂ネットワークが多孔質クロム層の形成のもとに拡張される。しかしながら、なかんずく、より腐食防止性の良好なクロムメッキ層はできるだけ亀裂のないことが必要であり、従つてこの場合には、いずれにしてもそのクロム層がマイクロ亀裂ネットワークを有しないようなクロムメッキ法を選ぶことになる。

硬質クロム層はその上に弾性が低くてもよい。なかでも、衝撃的な負荷を受ける場合や比較的強い振動を受ける場合にはそれらの層の中に亀裂が生じ、これが次いでそのような層の脱落を招く。

電解的に析出させた金属層の物理的諸性質を改善するために、その母材金属の中に細かく分散された固体物質粒子を含有させ、その際その金属の析出を、固体物質粒子が微細に分散されて含まれているような電解メッキ浴を用いて行なうことが公知である。即ち例えばなかでも炭化珪素よりなる硬質材料粒子がその中に含まれているニッケル分散層は改善された耐摩耗的挙

動的に適用でき、且つ上述のような硬質クロム層を簡単に経済的に作り出すことができるような電解メッキ方法を見出す必要がある。

〔問題点を解決するための手段〕

上述の課題は本発明に従い、クロム層中の亀裂の中に固定物質粒子が含まれているような硬質クロム層によつて解決される。この場合に好ましくはその亀裂の裂け目幅は固体物質粒子がその中に容易に入り込むことができるように  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以上、中でも  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、そしてその硬質クロム層の好ましい厚さは  $10\text{ }\mu\text{m}$  と  $1000\text{ }\mu\text{m}$  との間にあるのがよい。

〔作用〕

従つて本発明によれば、なかでも高い亀裂密度において固体物質粒子の諸特性に対応して、電解メッキされた分散層の場合のように、その硬質クロム層の種々の性質を所望の態様で改善するような固体物質粒子が亀裂のネットワークの中に含まれている硬質クロム層が提供される。

従つて固体物質粒子としては種々の電解メッ

動を、また固体潤滑剤粒子がその中に含まれているニッケル分散層に比較的低い摩擦係数を有する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

電解メッキされたニッケル分散層の形成には比較的問題はないけれども、クロムの分散層はそう問題なく形成することができず、そして対応的に改善された諸特性を有するクロム電解メッキ分散層は実用されていない。その電解メッキの間におけるクロム表面からの比較的強い水素発生によつて、分散された固体物質粒子がそのクロム層の中に析出するのが妨げられているようである。従つて内部に細かく分散された固体物質粒子を含む硬質クロム層は好ましくはプラズマ溶射法等によつて比較的困難な技術により形成しなければならない。

従つて本発明の課題は、改善された物理的及び工学的諸特性を有して、なかでも上述した種々の欠点を有しないような硬質クロム層を作り出すことである。また同時に、できるだけ汎用

なされた分散層の形成に際して用いられる種々の物質を単一で、又は組合わせて用いるが、いずれにしても、それらはそのマイクロ亀裂形成性のクロム酸溶液中に溶解してはならず、その粒度はクロム層の亀裂の裂け目幅よりも小さく、即ち好ましくは約  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  と  $15\text{ }\mu\text{m}$  との間であつて、またそのクロム層の厚さはこの粒度よりも何倍も大きくなければならない。

この場合に耐摩耗性を改善するための固体物質粒子としては中でも酸化アルミニウム、炭化硼素、窒素硼素、クロムカーバイド、二酸化珪素、チタンカーバイド、ダイヤモンド及び／又はタングステンカーバイドよりなる硬質材料の粒子が挙げられる。このような固体粒子を含んだクロム層は中でも内燃機関におけるピストンリングやシリンダーの摺動面の被覆に適している。用いる固体潤滑剤粒子は六方晶型窒化硼素、グラファイト及び／又はなかでもポリビニルクロライド及び／又はポリテトラフルオロエチレンよりなる重合物の粒子よりなり、また延性の

改善又は脆性の低下のためにはそれらの亀裂の中に延性の良好な錫、チタン又はブロンズよりなる金属又は合金が含まれていることができる。同様にまた、クロムが接着的に摩耗する傾向はその中に含まれるモリブデン粒子によつて低下させることができる。

更にまた、亀裂中に有機染料や着色金属塩等を包含させることによつて本発明に従うクロム層の色に影響を与えることができることも見出された。更に、亀裂を種々の固体物質粒子で充填することによつて、そのクロム層の耐食性が高められることが見出された。このためには亀裂を、好ましくはポリ塩化ビニルの粒子で充填し、そしてこのポリ塩化ビニルの粒子を次にその亀裂の中で融解し、それによつて亀裂を密封して腐食的な侵食に対して保護する。

この場合に本発明の枠内において、一種類の固体物質の粒子又は組み合わせられた多数の固体材料の粒子を亀裂の充填に使用することができ、それによつて同時に多くの物理的性質が改善さ

れる。また亀裂を固体物質粒子によつて完全に充填しておかなければならないわけではない。本発明の枠内において更にまた、それぞれの積層されたクロム層の個々の層の中の亀裂を異なつた種類の固体潤滑剤で充填することも可能である。即ち例えば基材に直接するいくつかのクロム層の亀裂を防食性物質で充填しておき、一方外側の各クロム層の亀裂を耐摩耗性の粒子又は滑り特性の良好な物質で充填しておくか、あるいはまた粒子を含有させることなく、それによつて同時的に耐摩耗性及び滑り特性を有する腐食防止された層が生ずるようにすることもできる。また同様に、一番外側の層を例えば元素態錫又は酸化鉄のような起動を促進する物質で充填しておくことも可能である。

本発明に従うクロム層の形成には、好ましくは種々の固体物質粒子を分散して含有する酸性のクロム酸溶液のような公知のマイクロ亀裂形成性クロムメッキ浴が用いられる。この場合にそのクロムメッキの間においてそのメッキされる

べき材料をまず最初カソードとして接続して、それによりマイクロ亀裂を有するクロム層を形成させ、その後でその材料をアノードとして接続して、それによりそれらのマイクロ亀裂を所望の裂れ目幅に拡張させて亀裂を固体物質粒子によつて充填し、そして次に再びカソードとして接続してそれによりそれら固体物質粒子を亀裂の封鎖によつてカプセル化して閉じ込めるようにする。この周期的な電流方向の逆転は場合により多数回繰り返すことができ、その際当業者はクロムメッキの条件を個々の用途に従つて所望の裂け目幅、亀裂密度、及び場合により異なつた固体物質粒子充填度を有する亀裂の充填が生ずるように変化させることができる。

従つて本発明によれば、物理的及び工学的諸特性がその亀裂の中に含まれている固体物質粒子によつて本質的に改善された硬質クロム層が提供される。この場合にそれらクロム層はなかでも既に述べたように、改善された耐摩耗挙動、改善された滑り特性、改善された始動挙動、焼

付痕の生じない改善された性質、破壊や脱落に対する改善された安全性及び改善された耐腐食挙動をそれぞれ単独で又は組み合わせで有することができる。本発明の枠内でクロム酸不溶性の全ての公知の固体物質粒子を亀裂充填のために使用することができる。

本発明に従う硬質クロム層形成のための方法は比較的簡単に実施することができ、そして当業者がそのクロムメッキ条件を変えることによつてそれぞれの用途に合致した所望の諸性質を作り出すことを許容する。

#### 〔実施例〕

以下本発明をいくつかの実施例により、添付の研磨写真像を引用して更に詳細に説明する。

250g/lのクロム酸と25g/lの硫酸とを含み、そしてその中に0.5  $\mu\text{m}$ と5  $\mu\text{m}$ との間の粒度を有する固体物質粒子が攪拌によつて分散されていてクロムメッキの間中懸濁状態に保たれているようなマイクロ亀裂形成性クロムメッキ用電解液より出発する。

クロムメッキは合計0.2mmの厚さのクロム層の形成のもとに55℃において合計して約5時間にわたり行なう。

クロムメッキのために長さ5cm及び幅5cmの試験棒(直径12mm)をまず最初30分間65A/dm<sup>2</sup>の電流密度においてカソード的にクロムメッキし、そして次にこのメッキ層のアノード的エッチングを150A/dm<sup>2</sup>の電流密度で30秒間この試験棒をアノード的に接続することによつて行なう。このような周期的クロムメッキを合計して10段階行ない、その際上記のクロムメッキ及びエッチングを同一の条件のもとで行なう。

各テスト実験において

- a) 耐摩耗性メッキ層を形成するために炭化珪素粒子を用い、
- b) 改善された始動挙動を有する滑り面メッキ層の形成のために、六方晶型の窒化珪素粒子を用い、
- c) 改善された耐食挙動を有するメッキ層を形

成し、これらの亀裂は表面へ向かつてほぼ直角に延びている。これらの亀裂はクロムメッキの間に電流の方向を周期的に逆転させることによつてその上方に形成されたクロム層によつて閉じられており、従つてその中に含まれている明るい二酸化珪素の粒子は亀裂の中にカプセル化されている。

第3図の写真の傾斜断面研磨像においては、それら炭化珪素粒子が後に析出させたクロム層によつて、どのようにその亀裂の中に包み込まれ、埋め込まれているかを400.0倍の拡大で見ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付の第1図～第3図は本発明に従い形成された硬質クロム層の状態を示す電子顕微鏡写真である。

成するためにポリ塩化ビニル粒子を用い(その際この重合物は最終メッキ層中で80℃において10分間加熱して融解させた)、及びd) 黄色に着色したメッキ層を形成させるためにクロム酸鉛の粒子を用いた。

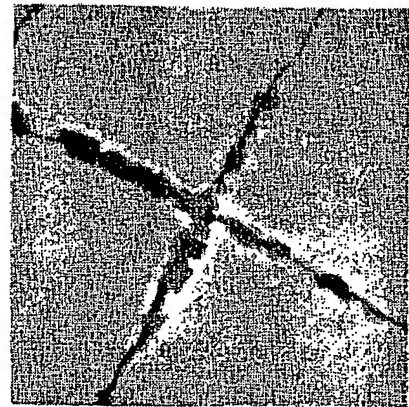
これらのメッキされた試験棒についてそれぞれ対応的な改善された工学的及び物理的諸性質が確認された。

添付の第1図～第3図の研磨像は本発明に従う上記の実施例による硬質クロム層の走査電子顕微鏡写真を示す。

この場合に第1図の写真は研磨表面の1000倍拡大像を、第2図の写真は断面の1000倍拡大研磨像を、そして第3図の写真は斜めに切斷した面の4000倍拡大した研磨像を示す。

第1図の写真においては蜘蛛巣状にクロム層を通して延びる亀裂が見られる。それらの亀裂の中に含まれている炭化珪素の粒子が明るい粒として認められる。

第2図の写真の断面研磨像は亀裂の横断面を



第3図

特許出願人 ゲッツェ アーゲー  
代理人 若林 忠

図  
一  
本



図  
二  
本

